

PRESSURIZED SINTERING METHOD

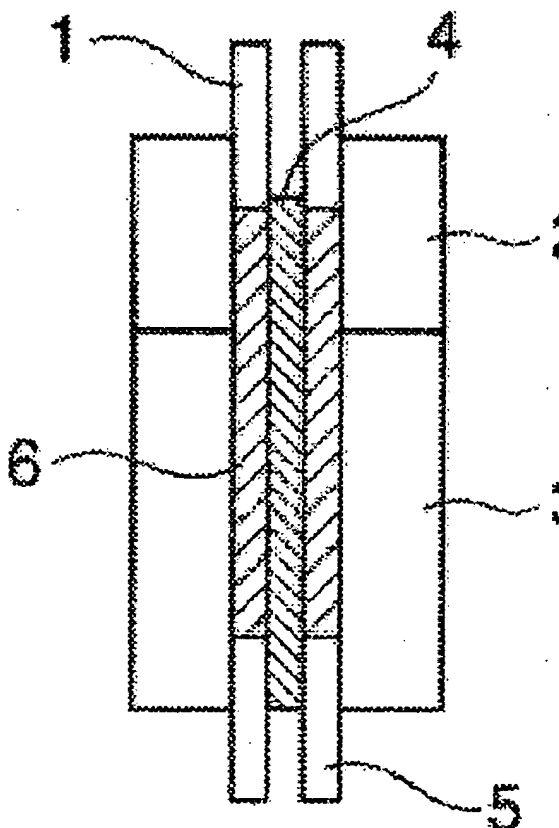
Patent number: JP2000239707
Publication date: 2000-09-05
Inventor: ABE TOSHIHIKO; HASHIMOTO HITOSHI; SUZUKI NOBUYUKI; YAMASHITA TOMOHISA; TERASHI AKIRA; SUGISAWA FUJIO
Applicant: AGENCY IND SCIENCE TECHN; AM TECHNOLOGY KK; SUGISAWA FUJIO
Classification:
- **International:** B22F3/14; C22C1/04; C22C14/00; B22F3/14; C22C1/04; C22C14/00; (IPC1-7): C22C14/00; B22F3/14
- **European:**
Application number: JP19990042527 19990222
Priority number(s): JP19990042527 19990222

Report a data error

Abstract of JP2000239707

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the bite between a sintered article and a graphite forming die, to reduce the cost, and to manufacture a Ti-Al intermetallic compound of excellent quality by suppressing the coarsening of grains, suppressing generation of cavities to obtain a dense structure over the whole, performing the compacting and the sintering, and using an appropriate releasing agent in manufacturing a long article such as a piston pin by impressing energizing pulse.

SOLUTION: A mixed powder of Ti and Al, or alloy powder, or a sintering powder mainly consisting thereof, is filled in a forming device comprising an upper punch 1 or a die provided with an upper electrode, an upper graphite die 2 and a lower graphite die 3 having a forming space, and a lower punch 5 or a die provided with a lower electrode, the sintering powder is compacted and pressed into the lower graphite die, the upper graphite die is removed, and a formed green compact is energized and impressed in the lower graphite die.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-239707

(P2000-239707A)

(43)公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル* (参考)

B 2 2 F 3/14

B 2 2 F 3/14

1 0 1 B 4 K 0 1 8

// C 2 2 C 14/00

C 2 2 C 14/00

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-42527

(22)出願日

平成11年2月22日(1999.2.22)

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 100093296

弁理士 小越 勇 (外1名)

(71)出願人 00012/592

株式会社エー・エム・テクノロジー

静岡県沼津市足高尾上232-26

(71)出願人 399012099

杉澤 富士雄

静岡県沼津市東椎路20-5

(74)上記2名の代理人 100093296

弁理士 小越 勇

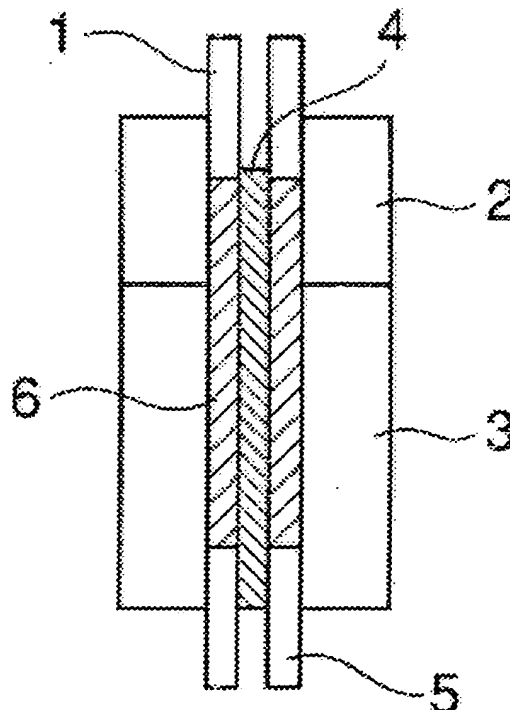
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 加圧焼結方法

(57)【要約】

【課題】 パルス通電加圧により、特にピストンピンのような長尺体を製造する際に、結晶粒の粗大化を抑制し、空孔の発生を抑え、全体に亘って緻密な組織を得るものであり、圧粉と焼結を連続して行うことができるようにし、さらに適切な離型剤を使用することにより、焼結品と成形用黒鉛型との食いつきを防止してコスト低減と高品質のTi-Al金属間化合物を製造する。

【解決手段】 上部電極を備えた上パンチ又はダイ、成形空間を有する上部黒鉛型と下部黒鉛型及び下部電極を備えた下パンチ又はダイからなる成形装置に、TiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結用粉末を充填し、焼結用粉末を圧粉して下部黒鉛型に押し込めた後、上部黒鉛型を除去し、該成形した圧粉体を下部黒鉛型内で通電焼結する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 上部電極を備えた上パンチ又はダイ、成形空間を有する上部黒鉛型と下部黒鉛型及び下部電極を備えた下パンチ又はダイからなる成形装置に、TiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結用粉末を充填し、焼結用粉末を圧粉して下部黒鉛型に押し込めた後、上部黒鉛型を除去し、該成形した圧粉体を下部黒鉛型内で通電加圧することを特徴とする加圧焼結方法。

【請求項2】 上パンチ又はダイの下面と圧粉体の上面及び下パンチ又はダイの上面と圧粉体の下面を電氣的に絶縁して焼結することを特徴とする請求項1記載の加圧焼結方法。

【請求項3】 上下パンチ又はダイ及び黒鉛型等の圧粉体と接触する表面にアルミナを分散させたメチルセルロース水溶液からなる離型剤を塗布することを特徴とする請求項1又は2記載の加圧焼結方法。

【請求項4】 通電焼結体が中実棒又は中空体からなる長尺体であり、中空体の場合には中子を用いることを特徴とする請求項1～3記載の加圧焼結方法。

【請求項5】 長尺体がエンジン用ピストンピンであることを特徴とする請求項4記載の加圧焼結方法。

【請求項6】 上パンチ又はダイ、成形空間を有する黒鉛型及び下パンチ又はダイからなる成形装置を用いて焼結する際に、上下パンチ又はダイ及び黒鉛型の後述する圧粉体との接触表面に、離型剤としてアルミナを分散させたメチルセルロース水溶液を塗布乾燥させた後、TiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結粉末を充填かつ圧粉体とし、さらにこれを焼結することを特徴とする加圧焼結方法。

【請求項7】 上部電極を備えた上パンチ又はダイ、成形空間を有する黒鉛型及び下部電極を備えた下パンチ又はダイからなる成形装置を用いて焼結する際に、上下パンチ又はダイ及び黒鉛型の後述する圧粉体との接触表面に、離型剤としてアルミナを分散させたメチルセルロース水溶液を塗布乾燥させた後、TiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結粉末を充填かつ圧粉体とし、さらにこれを焼結することを特徴とする加圧焼結方法。

【請求項8】 メチルセルロース水溶液がアルミナ10～50質量%及びメチルセルロース0.1～1質量%を含有することを特徴とする請求項6又は7記載の加圧焼結方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、TiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結粉末を用いて、通電加圧焼結により、空孔がなく緻密な組織を持ち、高温耐食性及び高温比強度に優れ、特にエンジンのピストンピンなどの製造に有用である加圧焼結方

法に関する。

【0002】

【従来の技術】Ti-Al金属間化合物（合金）は、高温耐食性及び高温比強度に優れているので、高温に曝される機械構造部品軽量化のための利用及び研究開発が進められている。一般に、Ti-Al合金の製造方法として溶解鑄造法が考えられるが、TiとAlは反応性が高く、水冷銅るつばを用いて高真空中で溶解するという極めて特殊な溶解方法を必要とする。また、原料に含まれる水素や酸素などの吸着ガスを除去するために長時間真空中に保持することが必要であるが、実際には一旦吸着されたガスは真空処理のみでは揮発除去されず、むしろ長時間の真空処理のために一方の合金成分であるAlが揮散してしまい、目的とする成分比率が変わってしまうという問題を生じた。また、Ti-Al合金を溶解後鑄造すると、多数の空孔が生ずる等の欠陥を伴い、このような欠陥の除去のために時間のかかるHIP処理をするなど、溶解鑄造法全体として、品質が劣りしかも製造装置が特殊なのでコスト高になる欠点を有していた。

【0003】このようなことから、Ti-Al金属間化合物を製造する方法として燃焼合成法を利用する方法が提案された。これは、Ti-Al金属間化合物を構成する元素の反応熱を利用するものであり、比較的簡単な装置で製造エネルギーが少なくすむという利点を有するが、この燃焼合成法の急速な反応が大きき災いして多孔質体となり、強度の高い材料が得られないという欠点があった。このように、高純度で成分偏析がなく、また緻密な組織を有するTi-Al金属間化合物を製造することは、従来の溶解法または燃焼合成法いずれの場合も容易でないという問題があった。

【0004】このような中で、パルス通電加圧焼結法が提案された。これは従来の溶解法または燃焼合成法に比べ、材料の成分偏析を減少させ、組織を緻密化し、かつ高純度化する点で格段に優れた材料が得られることが分かった。しかし、従来技術よりは大幅に減少したが、材料の一部に結晶粒が粗大化した部分が依然として残存し、特に長尺の（例えばピストンピン）材料では、材料の途中に空孔が発生する傾向があり、全体に亘って均一かつ緻密な組織を得る課題を十分には解決していなかった。

【0005】特に、上記ピストンピンのような中空体では、断面積に対して長さが大きいため、型の中に焼結用粉末を数回に分けて圧粉しながら徐々に足していく方法が取られたが、これは圧粉体の途中に隙間ができたり、密度にばらつきが生じたり全く使い物にならなかった。このため長い型を使用し、一度に焼結用の粉末を入れ圧粉する方法が取られた。しかし、この場合は単なる圧粉のためにのみ焼結ストロークを長くしなければならぬという不都合を生じ、またその後の焼結では加熱電流が無駄に消費され、さらに焼結後の焼結品の取出しが大変

であるという問題があった。

【0006】さらに、Ti-Al金属間化合物の製品をパルス通電加圧法で製造する場合の大きな問題として、焼結品と成形用型との食いつきがある。パルス通電加圧法による場合、成形型やパンチに電流を流して直接通電するので短時間に焼結できる利点があるが、耐熱性と高温強度が要求されるので、成形型等の材質は黒鉛に限定される。ところが、黒鉛はチタン、鉄、クロムなどと高温で反応するという問題があり、型部品や材料の消耗が激しく効率よくかつ低コストで製造する上で著しい制約になっている。

【0007】したがって、このような反応を防止するために、成形型とは別の黒鉛シートを間に入れたり、窒化硼素(BN)の粉を剥離(離型)材として塗布するなどの工夫がなされている。しかし、これらも高温の焼結温度ではチタンアルミと反応するので、焼結表面がざらざらになって製品精度が低下するとともに、焼結体が黒鉛型に食いつきを生ずるので、型離れが良い場合で2~3回、通常は1回で型が壊れることが多く実用上の大きな問題となっている。

【0008】上記黒鉛シートを使用しても焼結体と反応を起こし、また窒化硼素(BN)を使用した場合には、これが1100℃以上で分解し、硬いチタン窒化やチタン硼化物が生ずる。このため、チタンアルミとの反応が起こらない最高温度である設定温度1100℃で焼結した後、一旦取出し、また別の炉で1300℃に熱処理し、必要な組織を得るなど手法が取られている。しかし、このような工程は煩雑であり、温度コントロールや材質の調整が難しいという問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上の問題点を解決するために、本発明はパルス通電加圧によりTi-Al金属間化合物、特にピストンピンのような長尺体を製造する際に、結晶粒の粗大化を抑制し、空孔の発生を抑え、全体に亘って緻密な組織を得ようとするものであり、圧粉体の途中に隙間ができたり密度にばらつきが生じたりすることなく、圧粉と焼結を連続して行うことができるようにし、さらに適切な離型剤を使用することにより、焼結品と成形用黒鉛型との食いつきを防止して、成形用型を繰り返し使用できるようにし、コスト低減と高品質のTi-Al金属間化合物を製造できる通電加圧焼結方法を課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】以上の知見に基づいて、本発明は、(1)上部電極を備えた上パンチ又はダイ、成形空間を有する上部黒鉛型と下部黒鉛型及び下部電極を備えた下パンチ又はダイからなる成形装置に、TiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結用粉末を充填し、焼結用粉末を圧粉して下部黒鉛型に押し込んだ後、上部黒鉛型を除去し、該成形した

圧粉体を下部黒鉛型内で通電加圧することを特徴とする加圧焼結方法、(2)上パンチ又はダイの下面と圧粉体の上面及び下パンチ又はダイの上面と圧粉体の下面を電氣的に絶縁して焼結することを特徴とする前記(1)記載の加圧焼結方法、(3)上下パンチ又はダイ及び黒鉛型等の圧粉体と接触する表面にアルミナを分散させたメチルセルロース水溶液からなる離型剤を塗布することを特徴とする前記(1)又は(2)記載の加圧焼結方法、(4)通電焼結体が中実棒又は中空体からなる長尺体であり、中空体の場合には中子を用いることを特徴とする前記(1)~(3)記載の加圧焼結方法、(5)長尺体がエンジン用ピストンピンであることを特徴とする前記(4)記載の加圧焼結方法、(6)上パンチ又はダイ、成形空間を有する黒鉛型及び下パンチ又はダイからなる成形装置を用いて焼結する際に、上下パンチ又はダイ及び黒鉛型の後述する圧粉体との接触表面に、離型剤としてアルミナを分散させたメチルセルロース水溶液を塗布乾燥させた後、TiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結粉末を充填かつ圧粉体とし、さらにこれを焼結することを特徴とする加圧焼結方法、(7)上部電極を備えた上パンチ又はダイ、成形空間を有する黒鉛型及び下部電極を備えた下パンチ又はダイからなる成形装置を用いて焼結する際に、上下パンチ又はダイ及び黒鉛型の後述する圧粉体との接触表面に、離型剤としてアルミナを分散させたメチルセルロース水溶液を塗布乾燥させた後、TiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結粉末を充填かつ圧粉体とし、さらにこれを焼結することを特徴とする加圧焼結方法、(8)メチルセルロース水溶液がアルミナ10~50質量%及びメチルセルロース0.1~1質量%を含有することを特徴とする前記(6)又は(7)記載の加圧焼結方法、を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】図1に、本発明に使用することができる装置の1例の断面説明図を示す。図1に示すように、この装置は、環状の上パンチ1、成形空間を備えた上部黒鉛型2、同下部黒鉛型3、中子4、下パンチ5を備えている。上下部黒鉛型2、4のみならず、上パンチ1、下パンチ5及び中子4も、耐熱強度を保有させるために黒鉛製とする。上部又は下部電極(図示せず)から電気エネルギーを供給し、上記黒鉛型を通じて焼結用粉末を加熱焼結する。

【0012】まず、上下部黒鉛型2、4に、TiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結粉末6を充填する。次に、焼結用粉末を圧粉して下部黒鉛型3に押し込んだ後、上部黒鉛型2を除去する(図2)。この工程で、焼結用粉末の圧粉と同時に下部黒鉛型3に圧粉体9を押し込み、かつ上部黒鉛型2を取り除く工程は重要であり、従来一度に焼結用の粉末を入れ圧粉するために長い型を使用し、かつ単なる圧粉の

ためにのみ焼結ストロークを長くしなければならないという不都合を抜本的に変えるものである。黒鉛型を分割型とすることにより、これを解決することができた。

【0013】上下パンチ又はダイ、黒鉛型及び中子の圧粉体との接触表面には、離型剤として微細アルミナ粉を分散させたメチルセルロース水溶液を塗布する。図2に、塗膜7を形成した概観（断面説明図）を示す。このメチルセルロース水溶液は、均一塗布ができ、かつ離型剤として十分な機能を有する成分とする。このため、アルミナ10～50質量%及びメチルセルロース0.1～1質量%を含有することが塗布溶液として好適である。この離型剤は乾燥後ひび割れを発生したり、簡単に剥離するものは好ましくない。離型剤の塗布乾燥後焼結粉末を充填し、これを圧粉とする工程で剥離しない十分な耐剥離（付着）強度を持つことが必要である。

【0014】この離型剤としてアルミナの利用は、焼結品と成形用黒鉛型との食いつきを防止する上で極めて有効である。また、この離型剤は焼結の際の電気絶縁体としても機能する。そしてこの離型剤を使用することにより、チタンアルミが1460℃付近の高温で熔融状態になるまで黒鉛型と反応せず、焼結後に黒鉛型から焼結体を容易に分離することができる。離型剤としてアルミナの利用は、通電加圧焼結用黒鉛型のみならず、ホットプレスなどの成形用黒鉛型を使用した焼結体の製造に使用することができる。これによって、成形用黒鉛型の使用頻度を高め、コスト低減に大きく寄与する。

【0015】メチルセルロース0.1質量%未満では十分な付着強度が得られず、また1質量%を超えると粘性を増して均一塗布が難しくなるので、上記の範囲とする。また、アルミナ粉は10～50質量%を用いる。塗膜に厚みを必要とする場合には、量ね塗りして厚みを調節することもできる。中子4又はパンチ1、5の表面に離型剤7を塗布する場合には、図3に示すように刷毛塗りで十分であるが、これを機械塗りして大量生産することもできる。下部黒鉛型3の内周面に塗布する場合には、図4の(a)、(b)に示すように、回転刷毛10を軸受台11を介して黒鉛型3の内周面に接触及び離間できるようにし、黒鉛型3又は回転刷毛10を回転させながら塗布することができる。この塗布方法は特に上記に制限されるものではなく、均一塗布が可能ならば、他の円筒体内面の塗布手段を用いることができる。

【0016】焼結用原料としてはTiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結粉末が使用できるが、特にメカニカルアロイング(MA)粉末が好適である。TiAlメカニカルアロイング(MA)粉末は、例えば水素吸収処理した水素を3.5mass%以上含有するスポンジチタンとアルミニウム粉、粒又は片とをアルゴン雰囲気又は真空中でボールミリングすることによって得ることができる。この水素吸収処理したスポンジチタンは脆化し易く、微細に粉砕されアルミ

ニウムとの合金化が容易に達成される。また、焼結の際には温度500℃近傍で脱水素化し、焼結中雰囲気は還元性に保たれるので酸化が抑制され、焼結体の品質がさらに向上するという特徴がある。

【0017】図2に示す状態でパルス通電加圧焼結を行う。焼結中雰囲気は真空（例えば真空度 10^{-3} Pa）とし、昇温速度10～100K/min、好ましくは10～40K/min、圧力45～70MPaの条件で通電加圧焼結する。上部電極又は下部電極から上下パンチ1、5を介して供給される電気エネルギーは電気絶縁体であるアルミナ塗膜7が存在するために、焼結用粉末9に直接供給されず、一旦下部黒鉛型3に供給され、この黒鉛型3の加熱を通じて焼結される。図2における符号8は、電流の通路の概念を示す。これにより、TiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結粉末の急速な合成反応を抑止でき、ピストンピン等の長尺体の結晶粒が粗大化したり、材料の途中に空孔が発生することなく、全体に亘って緻密な組織が得られる効果がある。

【0018】これまではTiAlと黒鉛とが反応するために、焼結できる最高の温度は1373K以下に限定されていた。また、焼結体は組織制御のために黒鉛型から取り出された後で、1573Kでの熱処理を必要としていた。本発明によればTiAlと黒鉛型との反応が防止できるので1600K以上での焼結が可能となり、後段の熱処理は省略することが可能となった。ピストンピンの長さは代表的なもので、通常60mm、直径25mm、肉厚5mm程度であるが、このピストンピンの軽量化はエンジンの軽量化に大きく影響する重要なものである。元来チタンアルミニウム金属間化合物は、高温耐食性及び高温比強度に優れているので、低コストでピストンピンの軽量化を達成できる本発明方法は優れた効果を有する。以上、具体的事例に基づいて説明したが、これはあくまで一例であり、この例のみに制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様または変形を包含するものである。

【0019】

【発明の効果】従来の一度に焼結用の粉末を入れ圧粉するために長い型を使用し、かつ単なる圧粉のためにのみ焼結ストロークを長くしなければならないという不都合を抜本的に変え、焼結用粉末を圧粉して下部黒鉛型に押し込めた後、上部黒鉛型を除去し、焼結ストロークを短くして装置構造を簡素化するとともに、焼結体の取出しを容易にし、かつエネルギー消費を減少させた。離型剤としてアルミナを利用することにより、焼結品と成形用黒鉛型との食いつきを防止し、チタンアルミが1460℃付近の高温で熔融状態になるまで黒鉛型と反応させず、焼結後に黒鉛型から焼結体を容易に分離することができた。これによって、非常に高い寸法精度の焼結体を得ることができ、また成形用黒鉛型の使用頻度を高め、

コスト低減に大きく寄与するものである。またこの離型剤を焼結の際の電気絶縁体として機能させ、焼結粉末の急速な合成反応を抑止して、ピストンピン等の長尺体の結晶粒が粗大化したり、材料の途中に空孔が発生することなく、全体に亘って緻密な組織を得ることができる。これまではTiAlと黒鉛とが反応するために、焼結できる最高の温度は1373K以下に限定されていた。また、焼結体は組織制御のために黒鉛型から取り出された後で、1573Kでの熱処理を必要としていた。本発明によればTiAlと黒鉛型との反応が防止できるので1600K以上での焼結が可能となり、後段の熱処理を省略することが可能となるという優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】環状の上パンチ、成形空間を備えた上部黒鉛型、同下部黒鉛型、中子及び下パンチを備えた本装置の1例を示す断面説明図である。

【図2】上部黒鉛型を取り除き、離型剤を塗布した装置

の1例を示す断面説明図である。

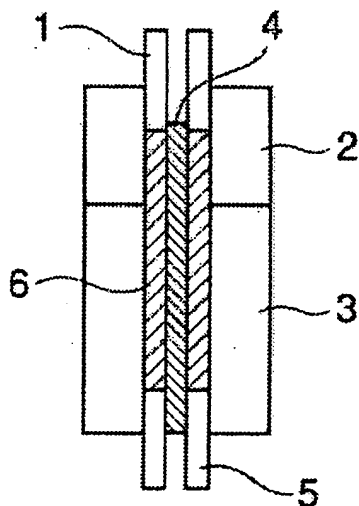
【図3】離型剤を塗布した中子とパンチの斜視図である。

【図4】黒鉛型の内面に離型剤を塗布する回転刷毛等の装置の1例を示す断面説明図である。

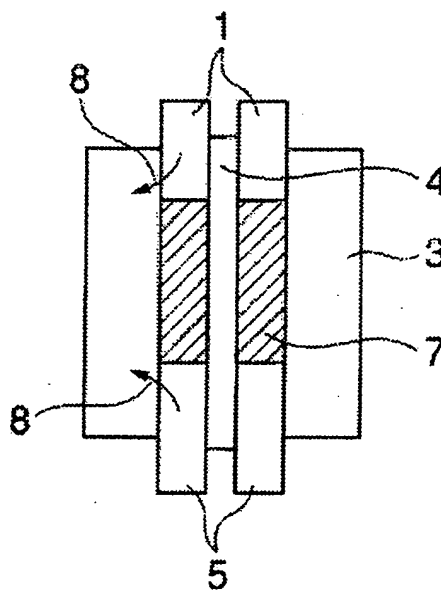
【符号の説明】

- 1 上パンチ
- 2 上部黒鉛型
- 3 下部黒鉛型
- 4 中子
- 5 下パンチ
- 6 焼結粉末
- 7 離型剤
- 8 電流の通路
- 9 圧粉体
- 10 回転刷毛
- 11 軸受台

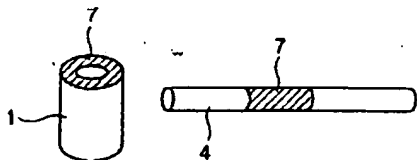
【図1】



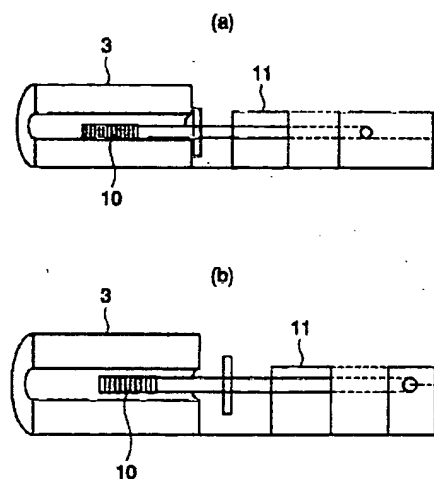
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成12年1月13日(2000. 1. 13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 上部電極を備えた上パンチ又はダイ、成形空間を有する上部黒鉛型と下部黒鉛型及び下部電極を備えた下パンチ又はダイからなる成形装置に、TiとAlの混合粉末若しくは合金粉末又はこれらを主成分とする焼結用粉末を充填し、焼結用粉末を圧粉して下部黒鉛型に押し込めた後、上部黒鉛型を除去し、該成形した圧粉体を下部黒鉛型内で通電加圧することを特徴とする加

圧焼結方法。

【請求項2】 上パンチ又はダイの下面と圧粉体の上面及び下パンチ又はダイの上面と圧粉体の下面を電氣的に絶縁して焼結することを特徴とする請求項1記載の加圧焼結方法。

【請求項3】 上下パンチ又はダイ及び黒鉛型等の圧粉体と接触する表面にアルミナを分散させたメチルセルローズ水溶液からなる離型剤を塗布することを特徴とする請求項1又は2記載の加圧焼結方法。

【請求項4】 通電焼結体の中実棒又は中空体からなる長尺体であり、中空体の場合には中子を用いることを特徴とする請求項1～3記載の加圧焼結方法。

【請求項5】 長尺体がエンジン用ピストンピンであることを特徴とする請求項4記載の加圧焼結方法。

フロントページの続き

(72)発明者 阿部 利彦
宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号
東北工業技術研究所内

(72)発明者 橋本 等
宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号
東北工業技術研究所内

(72)発明者 鈴木 信幸
静岡県沼津市足高字尾上232番地の26 株
式会社エー・エム・テクノロジー内

(72)発明者 山下 智久
静岡県沼津市足高字尾上232番地の26 株
式会社エー・エム・テクノロジー内

(72)発明者 寺師 晶
静岡県沼津市足高字尾上232番地の26 株
式会社エー・エム・テクノロジー内

(72)発明者 杉澤 富士雄
静岡県沼津市東椎路20-5

Fターム(参考) 4K018 AA06 AA15 CA07 CA14 CA16
CA17 DA25 KA08